

解 説

超高速熱測定と X 線小角散乱を用いた 高分子結晶化・融解に関する 3 つのプロット

戸田 昭彦

広島大学大学院先進理工系科学研究科

(受取日：2020 年 4 月 8 日，受理日：2020 年 5 月 30 日)

Three Plots Examining Polymer Crystallization and Melting, Constructed by Using Fast-scan Calorimetry and Small Angle X-ray Scattering

Akihiko Toda

Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University

(Received Apr. 8, 2020; Accepted May 30 2020)

Analysis methods are discussed for polymer crystallization and melting with three different types of plots constructed by using fast-scan calorimetry and small angle X-ray scattering for the determination of the melting point T_M , heat of fusion ΔH_f and crystalline lamellar thickness d_c . Two of those plots are the well-known Hoffman-Weeks plot of T_M against crystallization temperature T_c and the Gibbs-Thomson (G-T) plot of T_M against $1/d_c$ in terms of the data-sets obtained in the primary stage of polymer crystallization. The third plot is a newly proposed Thermal G-T plot of T_M against $1/\Delta H_f$, both of which shows a logarithmic time evolution in the secondary stage with reorganization, *i.e.* lamellar thickening and crystal perfecting, of existing crystals formed in the primary stage. By utilizing those plots, the zero-entropy-production melting point T_M^0 , folding surface free energy σ_e , and a thickening coefficient γ can be evaluated. Obtained results are self-consistent and agreed with prior literature values. Temperature dependent σ_e suggests curved melting and crystallization lines of the G-T plot. Application of fast heating is essential for the quantitative analysis of the melting behavior of chain-folded lamellar crystals in a metastable state.

Keywords: polymer, crystallization, melting, fast-scan calorimetry, small angle X-ray scattering

1. はじめに

準安定な薄板状微結晶の集合体として得られる高分子結晶の熱的物理的特性に関し、従来法である Hoffman-Weeks プロット，Gibbs-Thomson プロットに加え，我々が新たに提案した Thermal Gibbs-Thomson プロットを含めた総合的な解析手法¹⁻³⁾について解説する。この解析ではチップセンサーを用いた高速カロリメトリー (FSC) により決まる融点 T_M と融解熱 ΔH_f および X 線小角散乱法 (SAXS) により決まる結晶厚 d_c を用いる。

2. 高分子微結晶について

直鎖高分子が結晶化する際，高分子鎖が折りたたまれることで，10 nm 程度の厚さの薄い板状の微結晶が得られる (Fig.1)。^{4,5)} そこで高分子結晶の熱的物理的性質は，結晶厚 d_c と板状結晶の融解温度 T_M で決まる。

ナノメートルオーダーの厚さの板状結晶であることから，Gibbs-Thomson 効果により，熱力学的な平衡融点である無限大の伸びきり鎖結晶の融点 T_M^0 よりもかなり低い温度，条件によっては数十度以下で，板状結晶は融解する。⁶⁾ すなわち，通常の条件下で得られた高分子結晶は準安定な状態にある。これら準安定な高分子結晶は融点測定時の，例えば従来法による毎分 10 K 程度の昇温では，より安定な状態（厚い結晶，完全性の高い結晶）へと遷移（再組織化，融解－再結晶化）していく。そこで，作成時の結晶の融点を知りたいとき，できるだけ高速昇温することが必要となる。近年のチップセンサーを用いた高速カロリメトリーの進展^{7,8)}により，毎秒数千℃程度の昇温による測定が可能となり，安定性の低い高過冷却下で作成した結晶の融点決定も容易に行える。

一方，Fig.1 のような結晶と非晶の 1 次元的な積層構造における結晶厚 d_c の決定には，積層構造からの X 線小角散乱パターン⁹⁾の解析が通常用いられる。

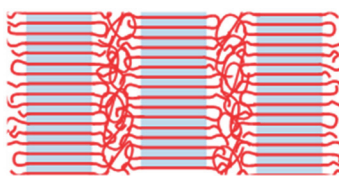


Fig.1 Schematic drawing of the one-dimensional stack of crystalline and amorphous layers formed by crystalline polymers in a metastable state with chain folding.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

3. 高分子微結晶の熱力学^{6,8)}

まず、平衡融点 T_M^0 で決まるバルクの結晶と溶融体との間の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu^0(T)$ は以下となる。

$$\Delta\mu^0(T) \cong \Delta h_f \frac{T_M^0 - T}{T_M^0} \quad (1)$$

ただし、 Δh_f は単位体積当たりの融解熱である。なお、式(1)は、 Δh_f と融解エントロピー Δs_f の温度変化(比熱の寄与)を無視した近似式であるが、 Δh_f と Δs_f の温度変化は同じ向きなのでそれほど悪い近似ではなく、また高過冷却下における補正項¹⁰⁾も知られている。

次に、薄板状結晶の場合、折り畳み面の表面自由エネルギー σ_e の影響が大きく、折り畳み鎖板状結晶と溶融体との間の熱力学的平衡は次式で表される。

$$2\sigma_e - d_c \Delta\mu^0(T) = 0 \quad (2)$$

ただし無限に広い薄板を仮定している。

式(2)の釣り合いが、板状結晶と溶融体の平衡として融点で成り立つとすると、板状結晶の融点 T_M が以下のように表され、結晶厚 d_c の薄化に伴う T_M の低下を表す Gibbs-Thomson (G-T) の式が得られる。

$$T_M = T_M^0 - \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f d_c} \quad (3)$$

また、結晶化温度 T_c で成り立つとすると、式(2)は成長する板状結晶の厚さの下限 d_c^* を与える。

$$d_c = \gamma d_c^* = \gamma \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f} \frac{1}{T_M^0 - T_c} \quad (4)$$

下限厚 d_c^* は折り畳まれた高分子鎖がつくる表面臨界核の厚さ方向のサイズに相当する。臨界核として T_c で生成された結晶が厚化を経ることで、より高温の融点($T_M > T_c$)で融ける。 γ はその厚化係数であり、板状結晶内高分子鎖がつくるステムと呼ばれる構成単位の下限厚さからの厚化率を表す。厚化機構の具体的描像については後述する。誘電分散、NMR 測定等で結晶内における高分子鎖の運動性が高いことが知られているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子では、表面核形成後の極初期に $\gamma = 2$ (倍化)をおおよその上限とする厚化が容易に起こり、 γ を定数と見做す近似が妥当となる。このとき、式(4)を T_c に関して表すと、式(3)と類似の次式が得られる。

$$T_c = T_M^0 - \gamma \frac{2\sigma_e T_M^0}{\Delta h_f} \frac{1}{d_c} \quad (5)$$

通常、式(3)のプロット $T_M(1/d_c)$ が G-T プロットと呼ばれるが、高分子結晶については同じ図上で式(5)も $T_c(1/d_c)$ として同様にプロットされ、各々融解線、結晶化線と呼ばれている。

式(3)と式(5)の共通項を括りだすと次式が得られる。

$$T_M - T_M^0 = \frac{1}{\gamma} (T_c - T_M^0) \quad (6)$$

式(6)は、 γ が定数であれば、Hoffman-Weeks (H-W) プロットと呼ばれる $T_M(T_c)$ のプロットが直線に乗ることを意味し、このプロットが T_M^0 の決定に有用であることの一つの根拠を与える。このとき、このプロットの直線(傾き $1/\gamma \sim 0.5$)ともう一つの直線 $T_M = T_c$ との交点が T_M^0 に相当する。

以上の H-W プロットと G-T プロットによる解析は従来から行われてきた。この解析により、平衡融点 T_M^0 に加え、式(3)の係数から表面自由エネルギー σ_e 、式(6)の係数から厚化係数 γ が評価できる。ただし、式(3)内の融解熱 Δh_f としては、熱測定により得られる実測値から結晶化度を考慮して決められた(文献)値を用いる。

上記のように式(4)は表面臨界核からの厚化を前提としている。一方、結晶内の高分子鎖の運動性が低く、厚化しにくい高分子もポリエステル、ポリアミドなど数多く知られている。このとき、H-W プロットは式(6)ではなく、以下のような実験式で整理できることが FSC による融点測定でもいくつかの高分子で知られている。^{11,12)}

$$T_M = T_c + \delta \quad (7)$$

ただし、 δ は定数である。式(7)は傾き 1 の直線なので、 $T_M = T_c$ の直線とは交わらない。すなわち、この場合の H-W プロットは平衡融点 T_M^0 決定には利用できない。

4. 2 次結晶化

準安定状態にある折り畳み鎖高分子結晶では、等温結晶化条件で長時間保持することにより、微結晶集合体である球晶の成長が 1 次結晶化として完了し、試料内が球晶で埋め尽くされた後にも、2 次的な結晶化が進行することが知られている。^{6,13)} **Figs.2,3** はポリエチレン (PE) を一定時間 Δt だけ等温に保持して結晶化させた後の昇温時にみられる吸熱ピークの変化である。²⁾ Δt の経過とともに、1 次結晶化時の ΔH_f の急激な増加と、続く 2 次結晶化時の ΔH_f と融解ピーク温度の $\text{Log}(\Delta t)$ 的な緩やかな上昇が確認できる。

(**Fig3(b)**は後述の昇温速度補正を行った後の T_M の同様な変化を表している。)

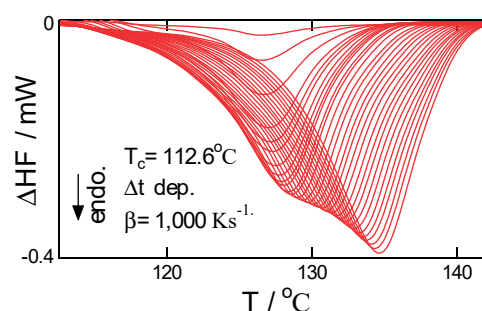


Fig.2 Melting peaks of polyethylene crystals formed under the indicated condition: $\Delta t = 0.05 - 2000 \text{ s}$.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

Figs.2,3 のように、新たな結晶が生じる球晶成長過程である 1 次結晶化では、融解ピーク温度(融点)がほぼ一定に保たれたままピーク面積(融解熱)のみ増加する一方で、既に存在している結晶の再組織化(厚化や結晶完全性の向上)が主な過程となる 2 次結晶化では、融解ピークは全体として高温側にシフトしながら増大している。同様の振る舞いは、高分子の種類(結晶内的高分子鎖の運動性の高低)に依らず確認されている。¹⁻³⁾

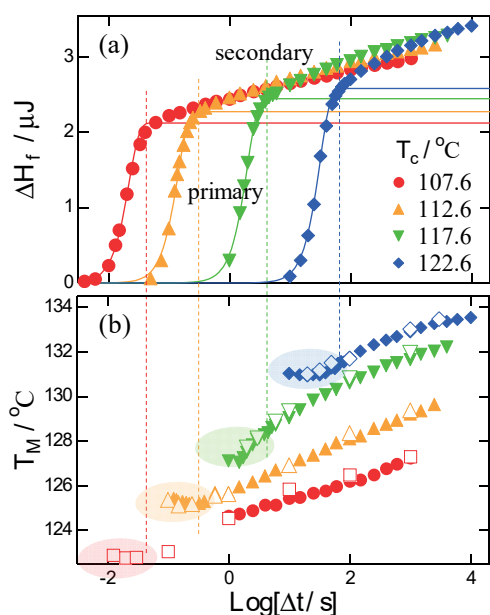


Fig.3 Semilogarithmic plots of (a) ΔH_f and (b) T_M against Δt at the indicated T_c of polyethylene.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

上述の H-W プロットは結晶化直後の T_c と T_M の間に成り立つであろう関係式(6)を前提としている。G-T プロットでも同じ融点を用いるのであれば、両プロットの解析の対象は、各 T_c における 1 次結晶化時の T_M と d_c を用いた $T_M(T_c)$, $T_M(1/d_c)$, $T_c(1/d_c)$ となる。

一方、我々は 2 次結晶化時の $\Delta H_f(\Delta t)$ と $T_M(\Delta t)$ の上昇に着目し、これらが 1 次結晶化時に形成された結晶の再組織化(厚化や完全性の上昇)によるものであることを前提として、両者の関係から G-T プロットと同様の意味をもちうる Thermal G-T プロットを新たに提案している。¹⁻³⁾

このプロットでは、式(3)の G-T 式と以下の融解熱 ΔH_f の表式を結合させる。

$$\Delta H_f = \Delta h_f V_{\text{cryst}} = \Delta h_f(d_c A_c) \quad (8)$$

ただし、 V_{cryst} は結晶の総体積であり、結晶厚 d_c と板状晶の基盤面の総面積 A_c の積となる。式(3)、(8)から、G-T プロット $T_M(1/d_c)$ と同様の意味をもちうる次式、Thermal G-T プロット $T_M(1/\Delta H_f)$ の表式が得られる。

$$T_M(\Delta t) = T_M^0 - \frac{2\sigma_e T_M^0 A_c}{\Delta H_f(\Delta t)} \quad (9)$$

ΔH_f と T_M はどちらも熱測定のみで決定できるので Thermal G-T プロットと表現した。

2 次結晶化が 1 次結晶化時に形成された結晶、すなわち既に存在している結晶の再組織化によるものであれば、総面積 A_c は一定であると見做すことができるので、式(9)第 2 項の分子が一定となり、Thermal G-T プロットは y -切片が T_M^0 となる直線上に乗る。また、試料の総体積が $V_{\text{samp}} = LA_c$ として総面積 A_c と結晶-非晶層積層構造の長周期 L との積として表されるので、 V_{samp} を顕微鏡観察あるいは熱測定により、長周期を SAXS により見積もれば、Thermal G-T プロットの傾き C に関する以下の関係から σ_e が得られる。

$$C = 2\sigma_e T_M^0 \frac{V_{\text{samp}}}{L} \quad (10)$$

Thermal G-T プロットでは、等温保持下の 2 次結晶化時の ΔH_f と T_M の経時変化を解析するのに対して、H-W プロット

ト、G-T プロットでは 1 次結晶化時の T_c , T_M , d_c 間の関係を解析する。そこで、Thermal G-T プロットは、H-W プロット、G-T プロットとは独立な T_M^0 と σ_e の新たな解析法となる。

なお、Thermal G-T プロットの解析は、2 次結晶化における既存の結晶の成長を前提とするのみであり、厚化や結晶完全性の向上により $\text{Log}(\Delta t)$ 的に成長する再組織化機構の詳細には依らない。ただし、結晶厚の厚化がこのような経時変化を辿ることは従来から知られている。詳細は未だ完全には明らかでないが、次式のような厚くなるほど厚化速度が遅くなる微視的機構に従っているはずである。^{4,14)}

$$\frac{dL}{dt} = A \exp\left(-\frac{L}{B}\right) \quad (11)$$

板状結晶の厚化については SAXS により、結晶完全性の向上については広角 X 線回折により、その程度を見ることが出来る。結晶内での分子鎖の運動性が高い PE では厚化が高速に起こることが確認されている。運動性の低いポリエステルでも完全性の向上を示唆する広角 X 線回折の結果が得られている。定量的な解析と機構の解明は今後の課題となる。

また、2 次結晶化初期には新たな結晶の生成もある程度は続くはずであり、Thermal G-T プロットの適用対象は、後述のように、原則 2 次結晶化後期となる。

5. 融点、結晶厚の決定法

5.1 融点 T_M の決定法⁸⁾

熱測定で昇温時に得られる融解に伴う吸熱ピークは、融解キネティクス、過加熱および熱伝導や熱接触抵抗による熱遅れの影響を受け、**Fig.4** の PE の例のように昇温速度が高速となるのに伴い高温側へとシフトする。

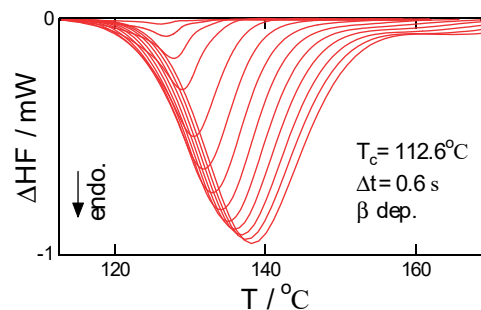


Fig.4 Melting peaks of polyethylene crystals formed under the indicated condition: $\beta = 50 - 10000 \text{ K s}^{-1}$.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

過加熱と熱遅れの影響を考慮した融解ピーク温度 T_{peak} の昇温速度 β 依存性は A と z_{kin} を定数として次式で表すことができる。

$$T_{\text{peak}} = T_M + A\beta^{z_{\text{kin}}} \quad (12)$$

昇温速度依存性を表す冪指数 z_{kin} は **Fig.5** のように、結晶化温度、結晶化時間に依存して $0 < z_{\text{kin}} < 1$ の間で変化する。¹⁵⁾ このうち、熱遅れの影響は $z_{\text{kin}} = 1$ の項として表れるが、試料が十分に薄く少量であれば、熱遅れの影響は過加熱の影響に比べて無視しうるほど小さくなる。一方、過加熱の影響は、(1) 融解速度が過加熱度 ΔT に比例するとき $z_{\text{kin}} = 0.5$, (2) 核形成のように指数関数的に依存するとき $z_{\text{kin}} = 0$, (3) インジウムのようにほぼ過加熱せず瞬時に融解が完了するとき $z_{\text{kin}} = 1$ となり、 $0 < z_{\text{kin}} < 1$ の範囲で変化

しう。結晶化の際の過冷却は物質に依らず普通に観察されることであるが、融解の過加熱は折り畳み鎖高分子結晶に特徴的であることが **Fig.6** における分子量が異なる PE とパラフィンでの冪指数の変化として示されている。¹⁶⁾ すなわち、分子鎖の折り畳み回数や有無により、冪指数 z_{kin} が $0 < z_{\text{kin}} < 1$ の範囲内で系統的に変化している。

以上より、測定された昇温速度依存性を式(12)により評価することで、昇温速度ゼロで周囲の熔融体と平衡にある折り畳み鎖結晶の融点 T_M を評価することができる。この T_M は熱力学的平衡下の板状結晶の融点であり、不可逆過程で生じる付加的なエントロピーの生成がゼロなので、zero-entropy-production melting point と呼ばれる。

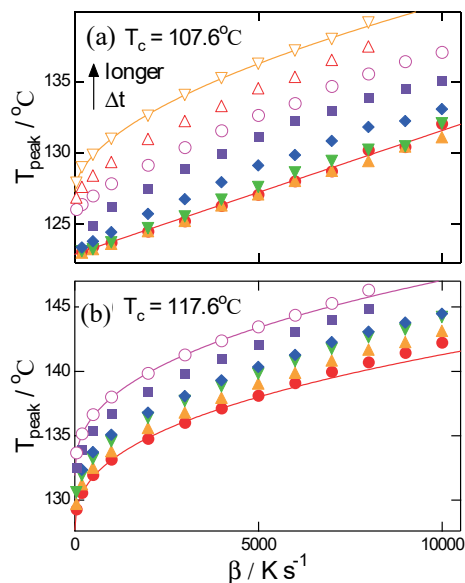


Fig.5 Plot of melting peak temperature T_{peak} against β of polyethylene. The holding times are $\Delta t =$ (a) 0.0125-1000 s and (b) 2-1000 s.¹⁵⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 3637. Copyright 2018 American Chemical Society.

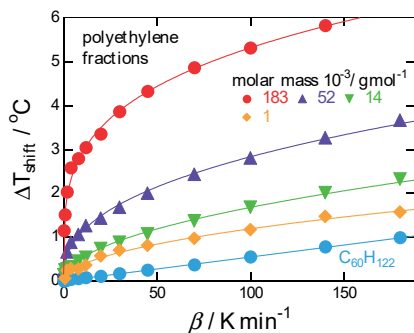


Fig.6 Shift in melting peak temperature ΔT_{shift} plotted against β of the indicated samples of polyethylene and alkane.¹⁶⁾ Copyright 2019 Elsevier.

5.2 結晶厚 d_c 、長周期 L の決定法^{9, 17, 18)}

SAXS パターンの定量的な解析に基づく結晶-非晶層積層構造の結晶厚 d_c 、非晶層厚 d_a 、長周期 $L = d_c + d_a$ の決定法は大きく分けると2種類ある。どちらも微結晶積層構造の向きが等方的に分布しているとの前提で、散乱強度 $I(s)$ (ただし、 $s = (\lambda/2)\sin\theta$ は散乱ベクトルの大きさ) から決められる1次元自己相関関数 $K(z)$ の解析に基づく。

$$K(z) = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) \cos[2\pi sz] ds \quad (13)$$

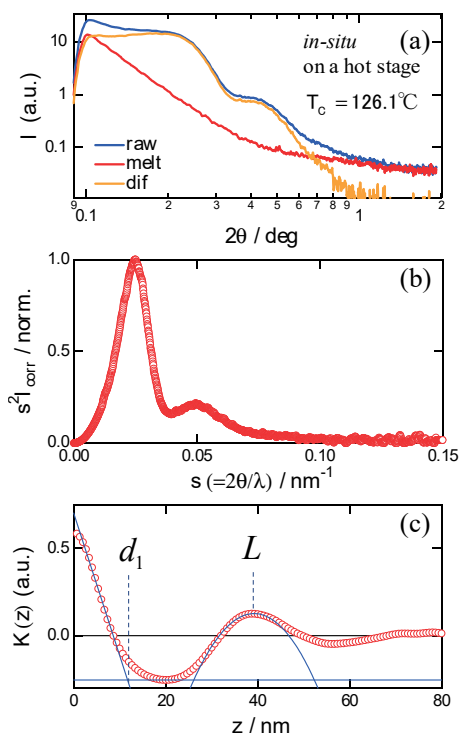


Fig.7 SAXS results of polyethylene measured in situ on crystallization: (a) SAXS pattern; (b) Lorentz-corrected pattern; (c) 1D autocorrelation function $K(z)$ obtained by a Fourier-transformation of eq.(13) from the pattern in (b).²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

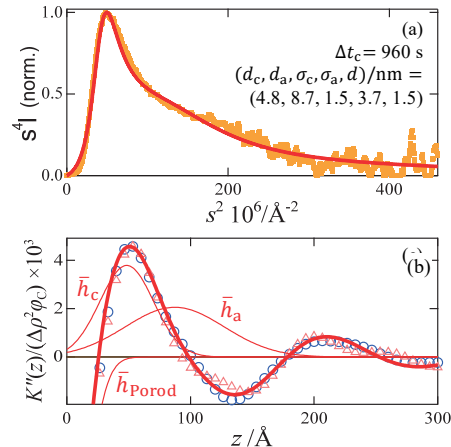


Fig.8 SAXS results of $s^4 I(s)$ and $K''(z)$ during isothermal crystallization of PBT at 200 °C in the secondary stage.³⁾ Dots in (a) represent the experimental results. Symbols Δ and $\circ$ in (b) represent $K''(z)$ calculated by using eq.(14) and directly derived by differentiating $K(z)$ calculated from eq.(13), respectively. Thick lines use the parameters of the fitting results to $s^4 I(s)$ in (a). Copyright 2020 Elsevier.

$$K''(z) = -16\pi^3 \int_0^\infty s^4 I(s) \cos[2\pi sz] ds \quad (14)$$

一つは式(13)で決まる $K(z)$ のプロットから d_1 と L を決める方法 (**Fig.7(c)**) で、簡便さから多用されている。 d_c ないし d_a への d_1 の同定は結晶化度等の他の知見を加えて行う。

もう一つの方法は、式(14)で決まる $K''(z)$ ($K(z)$ の2階微分) が1次元積層構造における多層間の厚さ分布関数の和により表されることに基づく。隣り合う結晶と非晶の厚さ分布に相関がない事を前提とすると、 $K''(z)$ は1枚の結晶、

非晶厚の分布関数により表すことができるので、理論曲線による fitting パラメータとして d_1 と d_2 が決まる。 d_1 と d_2 の d_c ないしは d_a への同定は先の手法と同様にして行う。結晶・非晶の厚さ分布が広いことが想定される多くの高分子結晶で有効な手法である。なお、Fig.7(c)と同様に実験で得られた $s^4I(s)$ から $K''(z)$ を得た後に理論曲線で fitting する方法と、実験の $s^4I(s)$ を理論曲線で直接 fitting する方法がある。Fig.8 は後者の方法で PBT での実験結果を直接 fitting した例である。

Fig.9 は SAXS により決定された 1 次結晶化時の PE の各層厚の温度依存性である。その場測定結果と FSC や油槽での急冷試料 (50 °C で SAXS 測定) の結果で長周期 L と非晶層厚 d_a がずれているのは、測定温度の違いによる熱膨張の影響と試料作製・測定法 (1 次結晶化初期のその場測定と完了直後の急冷試料の測定) の違いによるものと思われる。低温域での厚化は弱く、結晶厚 d_c はよく一致している。

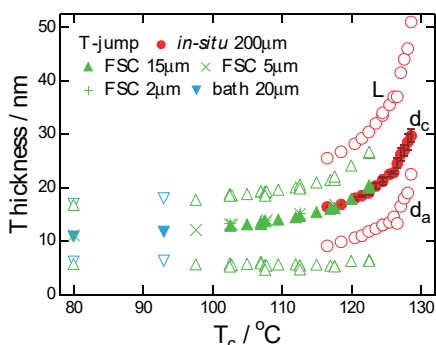


Fig.9 Plots of indicated thickness of polyethylene against crystallization temperature, determined by SAXS.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

6. 3 つのプロット

Figs.10,11,12 に結晶内での分子鎖の運動性が高いことが知られている代表的な高分子であるポリエチレン (PE) と、低い高分子である芳香族ポリエステル、ポリブチレンテレフタレート (PBT) について、上記の方法により決定された 1 次結晶化時の T_M と d_c を用いた H-W プロット $T_M(T_c)$ と G-T プロット $T_M(1/d_c)$, $T_c(1/d_c)$, および 2 次結晶化時の $T_M(\Delta t)$ を $1/\Delta H_f(\Delta t)$ に対してプロットした Thermal G-T プロットの

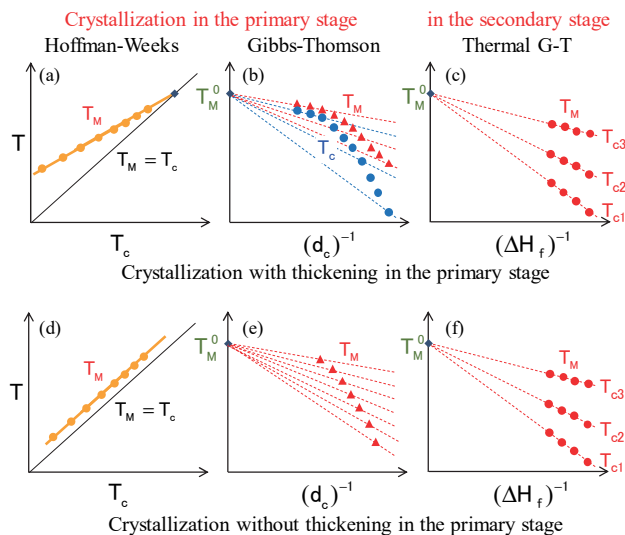


Fig.10 Schematic drawing of (a,d) H-W plots and (b,e) G-T plots, and (c,f) Thermal G-T plots of polyethylene and PBT shown in Figs.11,12.^{2,3)}

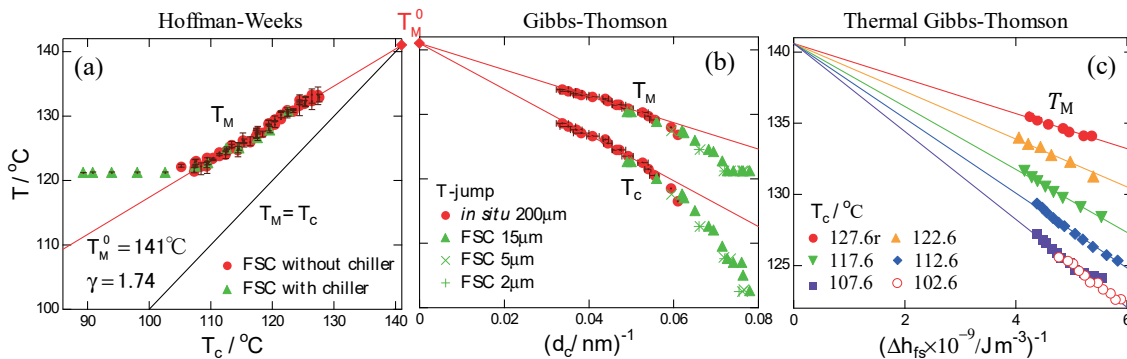


Fig.11 (a) H-W plot of T_M against T_c , (b) G-T plots of T_M and T_c against $1/d_c$, and (c) Thermal G-T plots of T_M against $1/\Delta H_f$ of polyethylene.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society.

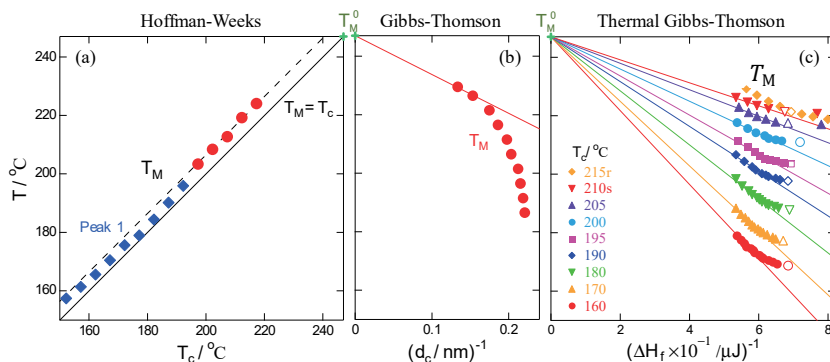


Fig.12 (a) H-W plot of T_M against T_c , (b) G-T plot of T_M against $1/d_c$, and (c) Thermal G-T plots of T_M against $1/\Delta H_f$ of PBT.³⁾ Copyright 2020 Elsevier.

概略図と結果を示す。2 種類の高分子の結果の類似点、相違点を以下に列挙する。

1) H-W プロットは 2 種類の性質の異なる高分子で大きく異なる。この相違は従来からの FSC を用いた測定結果で既知のものであり、先述のように結晶内での高分子鎖の運動性の違いに由来する、1 次結晶化時、特に表面核形成による結晶化直後の厚化の有無による差であると考えられる。厚化できる PE の場合、H-W プロットが 1/2 に近い勾配となり、2 倍程度となる厚化係数 γ を意味する。このとき、 $T_M = T_c$ の直線との交点が平衡融点 T_M^0 に相当する。得られた値は PE での文献値とよく一致している。

$\gamma = 2$ 程度となる理由については、臨界核の厚さが関与しているとの提案を我々は行っている。結晶成長面上の表面核の臨界厚さを d_c^* とすると、最初に行える 1 次核(均一核、不均一核)の臨界厚さは $2d_c^*$ となる。このとき、結晶基盤の厚さは $2d_c^*$ 程度はあるはずなので、表面核形成後の厚化も $2d_c^*$ までは核形成が必要とされない厚化様式となる。また、表面核自身についても、自由エネルギーが熔融状態と等しくなる安定核の厚さが $2d_c^*$ となる。結晶内とは異なり、結晶成長面上での厚さ $2d_c^*$ の安定核までの厚化は容易に進むであろう。

また、PE を低温すなわち高過冷却度下で結晶化したときの結果が高温結晶化物の直線から外れているが、これは、融点決定のための昇温時に FSC による高速昇温でも何らかの再組織化が起こった結果であろうと想定される。この点については後述する。

一方、PBT の結果は、先述のように式(7)のような実験式で整理される。これは傾き 1 の直線なので $T_M = T_c$ とは交わらず、 T_M^0 決定には利用できない。式(7)のように下限厚 d_c^* 程度に結晶厚が留まる理由は、まず第一に分子鎖の運動性が低いために厚化しにくいことが挙げられる。定数 δ が加わる理由については、表面核の安定化機構が上記 PE の結晶成長様式とは異なる可能性を我々は指摘している。¹²⁾

2) G-T プロットについては、PE, PBT 共に、低温結晶化物の結果が直線から大きく外れる。PE では高温結晶化物の結果は直線上にあり、 y -切片への外挿で決まる T_M^0 も上記 H-W プロットの結果とよく一致している。PBT では同様な外挿は妥当ではない。

PE については、 y -切片を T_M^0 として引いた直線からのズレは、H-W プロットが直線に乗る高温域でも起こっている。すなわち、G-T, H-W 両プロットの直線からのズレは異なる理由による。

そもそも G-T プロットが直線に乗るためには、式(3)の係数が結晶化温度 T_c に依らず一定であることが前提となる。ところが一方で、係数内にある折り畳み面の表面自由エネルギー σ_e が温度依存性を示すはずだという提案が古くからなされていた。この提案は、結晶厚 d_c の T_c 依存性を説明するためになされたものであったが、G-T プロットの結晶化線 $T_c(d_c)$ は見方を変えた同一のものである。もし、 σ_e が T_c 依存性を示すのであれば、式(3)から $T_M(d_c)$ の G-T プロットも直線には乗らない。ただし、G-T プロットを行う熱測定分野では、従来この可能性はあまり真剣に考慮されてこなかった経緯がある。

温度に依存する σ_e を前提として G-T プロットを見直すと、Fig.10(c)と(f)の概略図に示されているように、 y -切片を T_M^0 として異なる T_c で得られた各データ点まで引いた直線の傾きから、式(3)により σ_e が評価できる。このようにして決められた σ_e の T_c 依存性を Fig.13 に示す。PE, PBT 共に高温で σ_e が小さくなる傾向が確認できる。PE では従来から提案されてきた温度依存性とよく一致している。高温で小さくなる σ_e については折り畳み鎖のエントロピーとエネルギー不

利のバランスおよび折り畳み面の高温での乱れの影響の可能性が指摘されている。この点については理論的研究を含めた今後の解明が待たれる。

温度依存する σ_e が融解線と結晶化線が曲線になることの原因であるとする、式(3), (5)右辺第 2 項にその原因がある。この項は H-W プロットの根拠となる式(6)の導出の際には共通項としてキャンセルされるので H-W プロットの直線性は影響を受けない。すなわち PE で見られるような、H-W プロットが直線に乗る温度域で G-T プロットが曲線状となることもうまく説明できる。

また PE の H-W プロットで見られた低温結晶化物の直線からのズレは、Fig.13 では融解線 $T_M(1/d_c)$ と結晶化線 $T_c(1/d_c)$ の結果の違いとして表れている。結晶化線では等温結晶化時の測定値のみ、融解線では昇温による融解ピーク測定結果を用いている。そこで、昇温時の再組織化が影響しているものと思われるが、温度が変化の際に最も容易に変化しやすいのは折り畳み面の構造であろう。すなわち、安定性の低い低温結晶化物については、Fig.13 が示す通り、昇温時に σ_e の低下が生じたとすれば、このズレが説明できるであろう。

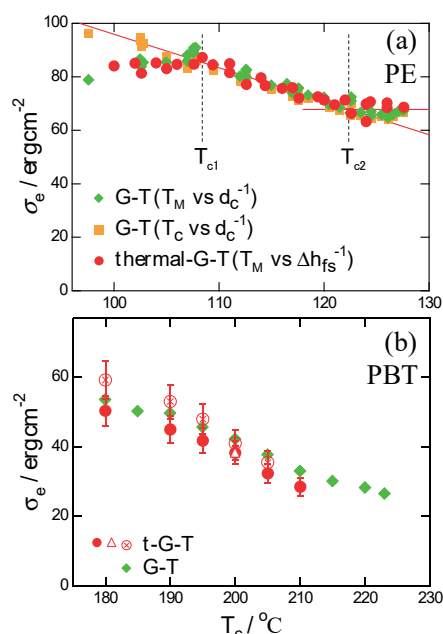


Fig.13 Dependence of σ_e on T_c of (a) polyethylene and (b) PBT.²⁾ Reprinted with permission from A. Toda, *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2493. Copyright 2019 American Chemical Society. ³⁾ Copyright 2020 Elsevier.

3) 最後の Thermal G-T プロットについては、PE, PBT 共に、2 次結晶化時に各温度下で得られた結果が、 y -切片を T_M^0 として引いた直線上に乗ることが、少なくとも 2 次結晶化の後期では結晶化温度に依らず確認できる。H-W, G-T プロットを T_M^0 決定に用いることのできなかった PBT についても、このようにして評価された T_M^0 は文献値とよく一致している。PBT については Thermal G-T プロットのみ T_M^0 決定法として適用可能となる。

各々のデータが等温 T_c 下で得られたものであることが、 σ_e の温度依存性にも拘わらず Thermal G-T プロットが直線に乗る理由である。そこで、先の G-T プロットの場合と同様に、各直線の傾きから、式(9), (10)により σ_e を決定することができる。得られた結果は同様に Fig.13 に示されており、G-T プロットの結果とよく一致していることが分かる。

7. おわりに

本稿では、高分子の結晶化、融解過程を理解する上で、従来から多用されてきた Hoffman-Weeks (H-W)プロットと Gibbs-Thomson (G-T)プロットに加え、我々が新たに提案した Thermal G-Tプロットを用いた解析法について紹介した。H-W, G-T プロットでは高分子の 1 次結晶化時の測定データを用いるのに対して、Thermal G-T プロットでは 2 次結晶化時の板状結晶の厚化や結晶完全性の向上に伴い熱測定のみで得られる融点と融解熱の変化の関係をプロットする。従来法の 2 つのプロットと Thermal G-T プロットは独立な評価法といえる。

我々はこれまでこの手法を、ポリフッ化ビニリデン、¹⁾ ポリエチレン²⁾ およびポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート³⁾ に対して適用している。本稿ではこのうちポリエチレンとポリブチレンテレフタレートの結果を紹介した。3 つのプロットで得られた結果は互いによく整合しており、これまで報告されてきた文献値ともよく一致している。また、以上の解析により、高分子鎖の折り畳み面がつくる基盤面の表面自由エネルギーは温度と共に変化することが結論された。この変化は従来から可能性が指摘されてきていたが、あまり検討されてこなかった。高速カロリメトリーを用いた高速昇温による融点測定が可能となったことで、界面構造についても再組織化されることなく、その変化を露わに見ることができるようになったと考えている。

準安定状態にある折り畳み鎖高分子結晶は昇温時に簡単に再組織化、融解－再結晶化するため、定量的な解析の対象にできなかった多くの結晶性高分子がある。本手法による評価法の更なる進展と普及が望まれる。一方、結晶内での分子鎖の運動性の違いが本手法で得られる結果にも強く反映されるはずなので、結晶化・融解機構の基礎的な理解にも、これらの手法は有効となるはずである。

謝 辞

共同研究者の皆様にご心から感謝いたします。

文 献

- 1) A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, and K. Nozaki, Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots, *Polymer* **169** 11–20 (2019).
- 2) A. Toda, K. Taguchi, and K. Nozaki, Gibbs-Thomson, Thermal Gibbs-Thomson and Hoffman-Weeks plots of polyethylene crystals examined by fast-scan calorimetry and small-angle X-ray scattering, *Cryst. Growth Des.* **19** 2493–2502 (2019).
- 3) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, X. Guan, W. Hu, Y. Furushima, and C. Schick, Crystallization and melting of poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene terephthalate) investigated by fast-scan chip calorimetry and small angle X-ray scattering, *Polymer* **192** 122303 (2020).
- 4) B. Wunderlich, *Macromolecular physics*, vol.2 Crystal Nucleation, Growth, Annealing. New York: Academic Press (1976).
- 5) J. D. Hoffman, G. T. Davis, and J. I. Lauritzen Jr., The rate of crystallization of linear polymers with chain folding, in: Hannay N.B. (Ed.), *Treatise on Solid State Chemistry*. vol.3, New York-London: Plenum Press, 1976, pp.497–614.
- 6) B. Wunderlich, *Macromolecular physics*, vol.3 Crystal Melting. New York: Academic Press (1980).

- 7) C. Schick and V. Mathot, Eds., *Fast Scanning Calorimetry*. Switzerland: Springer (2016).
- 8) A. Toda, R. Androsch, and C. Schick, Feature article: Insights into polymer crystallization and melting from fast scanning chip calorimetry, *Polymer* **91**, 239–263 (2016).
- 9) G. Strobl, *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*. 3rd ed. Berlin: Springer, 2007, Appendix A.
- 10) J. D. Hoffman and J. J. Weeks, Rate of Spherulitic Crystallization with Chain Folds in Polychlorotrifluoroethylene, *J. Chem. Phys.* **37**, 1723–1741 (1962).
- 11) K. Jariyavidyanont, R. Androsch, and C. Schick, Crystal reorganization of poly(butylene terephthalate), *Polymer* **124**, 274–283 (2017).
- 12) Y. Furushima, A. Toda, V. Rousseaux, C. Bailly, E. Zhuravlev, and C. Schick, Quantitative understanding of two distinct melting kinetics of an isothermally crystallized poly(ether ketone), *Polymer* **99**, 97–104 (2016).
- 13) F. Rybníkar, Mechanism of secondary crystallization in polymers, *J. Polym. Sci.* **1** 2031–2038 (1963).
- 14) N. Hirai, T. Mitsuhata, and Y. Yamashita, Thickening of lamellar crystals of polyethylene by heat treatment *Kobunshi Kagaku* **18** 33 (1961).
- 15) A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, T. Fukushima, and H. Kaji, Superheated Melting Kinetics of Metastable Chain-Folded Polymer Crystals, *Cryst. Growth Des.* **18** 3637–3643 (2018).
- 16) A. Toda, K. Taguchi, and K. Nozaki, Fast limiting behavior of the melting kinetics of polyethylene crystals examined by fast-scan calorimetry, *Thermochimica Acta* **677** 211–216 (2019).
- 17) N. Stribeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter*, Springer, Berlin (2007).
- 18) A. Seidlitz, Thurn-Albrecht T., Small angle X-ray scattering for morphological analysis of semicrystalline polymers, in: Guo Q. (Ed.), *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken (2016).



戸田 昭彦
Akihiko Toda
E-mail: atoda@hiroshima-u.ac.jp